

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-203963

(43)Date of publication of application : 22.07.1994

1)Int.Cl.

H05B 33/22
C09K 11/06

1)Application number : 05-002096

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

2)Date of filing : 08.01.1993

(72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO
KUSUMOTO TADASHI

1) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

7)Abstract:

IRPOSE: To provide an organic electroluminescent element having color converting function, excellent in luminous efficiency and easy to manufacture by providing a color converting hole injection transport area for color converting a light generated in a light emitting layer.

ONSTITUTION: The positive hole mobility of a color converting hole injection transport area is 10-6cm²/(V.sec) or more, energy gap in this area is smaller than the energy gap of a light emitting layer, and the fluorescent quantum yield is 3% or more, preferably, 5% or more. The laminating order is positive electrode/color converting injection transport area/hole injection transport layer/ light emitting layer/electron injection layer/negative electrode, but the hole injection transport layer and the electron injection layer are often omitted. As the materials used for this area, phenylenes having the above property and an absorption wavelength less than 440nm are preferably used, and stilbene derivatives and distilyl allylene derivatives are particularly preferred.

GAL STATUS

ate of request for examination] 17.05.1999

ate of sending the examiner's decision of rejection] 16.04.2002

nd of final disposal of application other than the
aminer's decision of rejection or application converted
gistration]

ate of final disposal for application]

atent number]

ate of registration]

umber of appeal against examiner's decision of 2002-08609
ection]

ate of requesting appeal against examiner's decision of 15.05.2002
ection]

ate of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-203963

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22				
C 0 9 K 11/06		Z 9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 8(全 30 頁)

(21)出願番号	特願平5-2096	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)1月8日	(72)発明者	堀川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1290番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	楠本 正 千葉県袖ヶ浦市上泉1290番地 出光興産株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】 色変換性機能を有し、発光効率の優れ、製造の容易な有機EL素子の開発。

【構成】 発光層で生じる光を色変換する色変換性正孔注入輸送領域を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層で生じる光を色変換する色変換性正孔注入輸送領域を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 色変換性正孔注入輸送領域の正孔の移動度が $10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$ 以上であり、該領域のエネルギーギャップが発光層のエネルギーギャップより小さく、かつ蛍光量子収率が高いことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 陽極/色変換性正孔注入輸送領域/発光層/陰極の順で積層することを特徴とする請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 陽極/色変換性正孔注入輸送領域/発光層/電子注入層/陰極の順で積層することを特徴とする請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 陽極/色変換性正孔注入輸送領域/正孔注入輸送層/発光層/電子注入層/陰極の順で積層することを特徴とする請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 陽極/色変換性正孔注入輸送領域/正孔注入輸送層/発光層/陰極の順で積層することを特徴とする請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは、発光層で生じる光の色変換を行う正孔注入輸送領域を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略することがある。）の発光色を他の色に変換する方法または別の色を混色する方法には、従来、ドーピング法（特開昭63-264692号公報）と蛍光変換法（米国特許第5126214号）がある。上記ドーピング法は、色変換を可能にするため、発光層内に蛍光性分子を微量（5重量%以下）混入する方法であり、蛍光性分子より発光を取り出すことができた。しかし、このドーピング法では、蛍光性分子を発光層に混入する際、混入量を完全に制御して基板上に均一に製膜する必要があり、この制御ができない場合、有機EL素子の発光の色相および効率にムラが生じるため、有機EL素子の製造が困難であった。この方法ではドーパントを混入することにより、有機EL素子の印加電圧が約1〜2V上昇する場合が多く、改善が求められていた。また、蛍光変換法では、有機EL素子の外部に色変換膜を設ける必要があり、素子の製造が煩雑であった。ところで、WO91/03142号には、陽極/有機半導体層/有機絶縁体層

/陰極の素子構成において、有機半導体に共役オリゴマーを用いた素子が開示されている。この素子には、有機半導体としてチオフェンオリゴマーを用いることが示されており、有機絶縁体層中にある発光層から高輝度、高い発光効率の発光が得られている。この有機半導体は、発光材料よりエネルギーギャップが小さいものの場合があり、発光効率の優れた有機EL素子を提供可能である。これは、本発明と類似しているが、蛍光収率が高い正孔注入層を用いた場合の色変換については何も開示されていない。このように従来の素子構成は、基本的に陽極/正孔注入輸送層（HTL）/電子輸送領域/陰極である。ここで、電子注入輸送領域は発光層、または発光層および電子注入層である。具体的には、従来の素子構成は、以下の構成である。

（1） 陽極/HTL/発光層（EML）/陰極

（2） 陽極/HTL/EML/電子注入層（ETL）/陰極

上記素子には、単一の正孔注入層、多層の正孔注入層または複数の正孔注入材料を混合した層のいずれかを、HTLとして用いることが公知である。一方、HTLを正孔輸送性発光層として、

（3） 陽極/EML/ETL/陰極

の素子構成も公知である。上記（1）〜（3）の公知の素子構成においては、EML内で電子と正孔が再結合して励起状態を生成する再結合領域が存在する。そこで、発光層を形成する発光材料固有の光（色相）が生成される。また、上記HTLにおいて、正孔移動度に関しては、公知の正孔注入領域または有機半導体において十分な移動度が満たされており、エネルギーギャップに関しても公知のトリアールアミン系、ヒドラゾン系またはスチルベン系正孔注入材料を用いる場合は、発光層のエネルギーギャップより大きいものが用いられていた。これにより、発光層内に電子を閉じ込めることが可能であり、発光層で生成した励起子を正孔注入層側に伝達しないという性質を有している。

【0003】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、上記従来技術の欠点を解消し、有機EL素子において新たな色変換法を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、発光層内で生じる電子と正孔の再結合により生じるエネルギーを変換して発光層で生じる光を色変換する正孔注入輸送領域を用いることにより、上記目的が達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0004】 すなわち本発明は、発光層で生じる光を色変換する色変換性正孔注入輸送領域を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0005】 本発明の有機EL素子は、発光層で生じる光を色変換する色変換性正孔注入輸送領域を有すること

3

を特徴とする。この色変換性正孔注入輸送領域は、次の性質①～③を有することが好ましい。

① 色変換性正孔注入輸送領域中の正孔移動度が 10^{-4} $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{秒})$ 以上、好ましくは 10^{-3} $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{秒})$ 以上である。

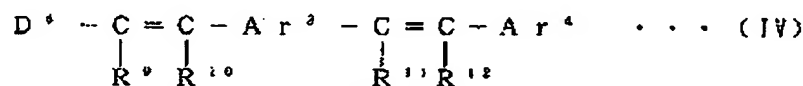
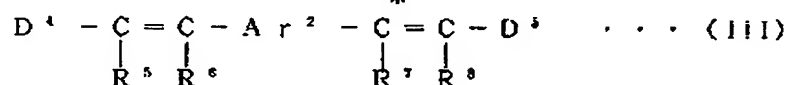
② 色変換性正孔注入輸送領域のエネルギーギャップ（励起エネルギー）が、発光層のエネルギーギャップより小さい。好ましくは、エネルギーギャップ差が、0.1～1 eVである。

③ 有機EL素子に色変換性正孔注入輸送領域を用いることにより、著しく高い蛍光収率を有する。好ましくは、蛍光収率が3%以上、より好ましくは5%以上である。

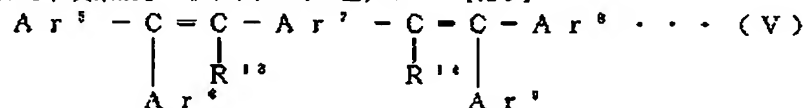
【0006】このような色変換性正孔注入輸送領域に用いられる材料としては、上記性質を有すると共に吸収波長が440nm以下のスチルベン系材料が好ましく、特に好ましいものとしてスチルベン誘導体またはジスチルルアリーレン誘導体が挙げられる。上記スチルベン誘導体としては、例えば一般式(I)または(II)

【0007】

【化1】

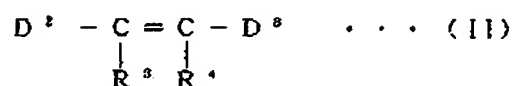
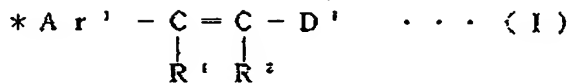


【0010】(式中、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立に炭素数6～20のアリーレン基を示し、 Ar^3 は炭素数6～20のアリール基を示す。 $\text{D}^1 \sim \text{D}^2$ は前記と同じである。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子を示す。ここで、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^2$ 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ はそれぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、※



【0012】(式中、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 はそれぞれ独立に炭素数6～20のアリール基を示し、 Ar^7 は炭素数6～20のアリーレン基を示す。 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数6～20のアリール基を示す。ここで、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^7$ はそれぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールアルキル基で置換されていてもよい。)で表されるものが挙げられる。

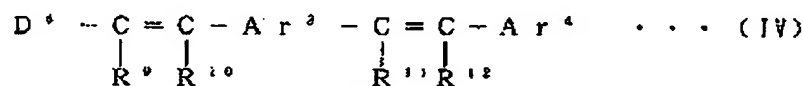
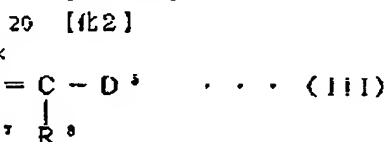
【0013】上記一般式(I)～(V)におけるアリール基としては、好ましくはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ビレニル基、ターフェニル基、ア



【0008】(式中、 Ar^1 は炭素数6～20のアリール基を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数6～20のアリール基を示す。 $\text{D}^1 \sim \text{D}^4$ はそれぞれ独立に電子供与性基で置換された炭素数6～20のアリール基を示す。ここで、 Ar^1 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に無置換でもよいし、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールアルキル基または炭素数1～20のアミノ基で置換されていてもよい。)で表されるものが挙げられる。また、ジスチルルアリーレン誘導体としては、一般式(III)、(IV)または(V)

【0009】

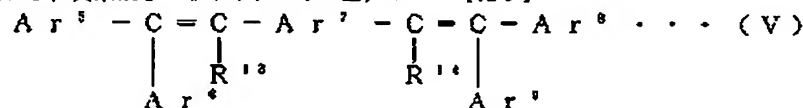
【化2】



※炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールアルキル基または炭素数1～20のアミノ基で置換されていてもよい。

【0011】

【化3】



ントラニル基、トリル基、キシリル基が挙げられる。アリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、ターフェニレン基、ビレニレン基が挙げられる。また、上記置換基であるアリールオキシ基としてはフェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ビレニルオキシ基などが挙げられ、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャルブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャルブトキシ基、ペンチルオキシ基などが挙げられ、アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、

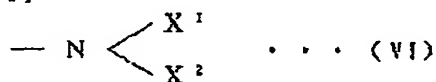
50

5

ジフェニルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジトリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルビフェニルアミノ基などが挙げられる。前記一般式(I)~(V)におけるD¹~D⁶は、電子供与性基で置換された炭素数1~20のアリール基である。ここで、電子供与性基とは、好ましくは炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基が挙げられ、特に好ましくは炭素数1~20のアミノ基が挙げられる。このアミノ基としては、一般式

【0014】

【化4】



【0015】(式中、X¹ およびX² はそれぞれ独立に炭素数6~20のアリール基、炭素数1~10のアルキル基または炭素数6~20のアリールアルキル基を示し、互いに結合して飽和または不飽和の環状構造を形成してもよい。また、X¹、X² には炭素数1~10のア

6

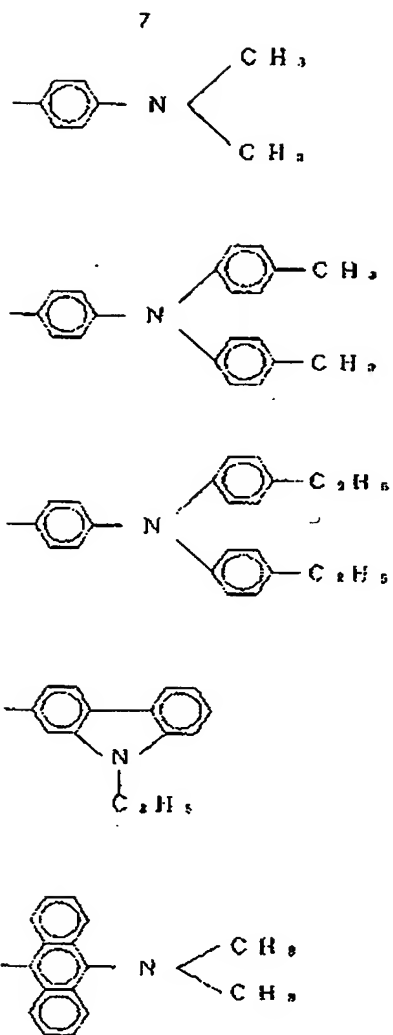
ルキル基、炭素数6~10のアリールアルキル基、炭素数6~10のアリールオキシ基または炭素数6~10のアルコキシ基が置換してもよい。さらに、一般式(VI)で表されるアミノ基が置換するアリール基とX¹とX²が結合した含窒素芳香族環基となってもよい。)で表されるものが挙げられる。電子供与性基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などのアルキル基、フェニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ターフェニルイルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ターシャルブチルオキシ基、ペンチルオキシ基などのアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、フェニルエチルアミノ基、フェニルメチルエチルアミノ基、ジトリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルビフェニルイルアミノ基などのアミノ基などが挙げられる。また、D¹~D⁶の具体例としては、

【0016】

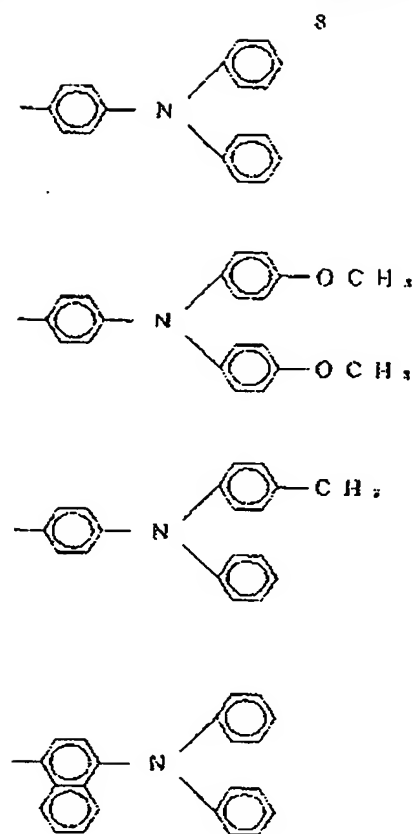
【化5】

(5)

特開平6-203963



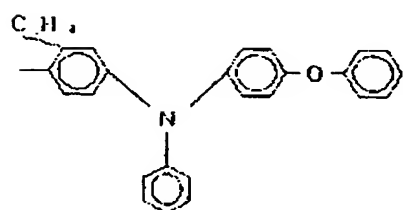
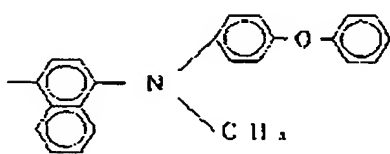
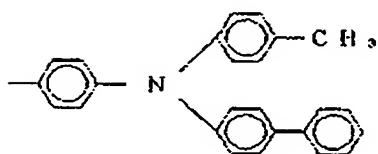
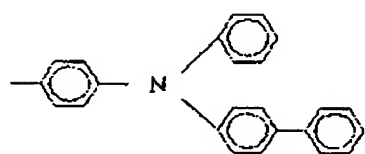
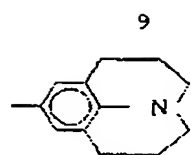
【0017】



【化6】

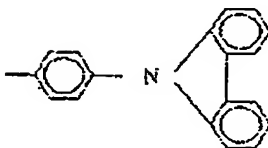
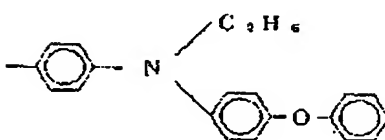
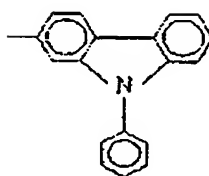
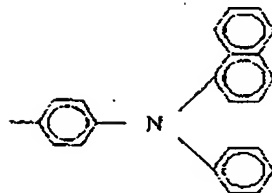
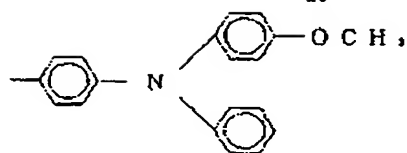
(5)

特開平6-203963

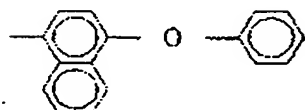
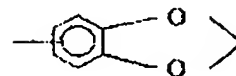
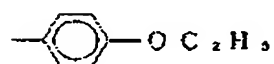
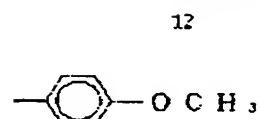
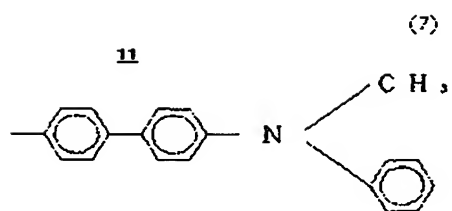


[0018]

10

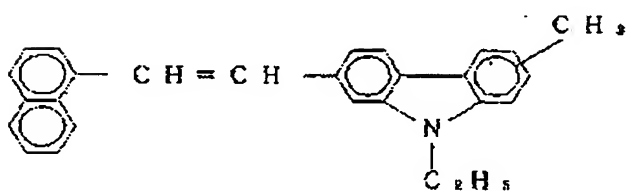
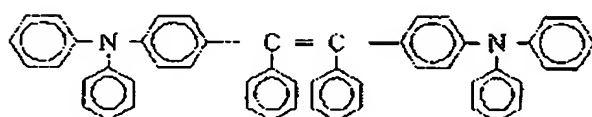
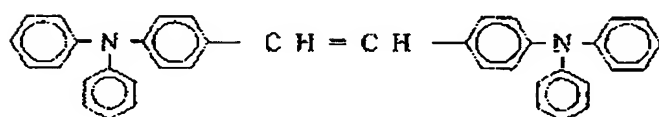
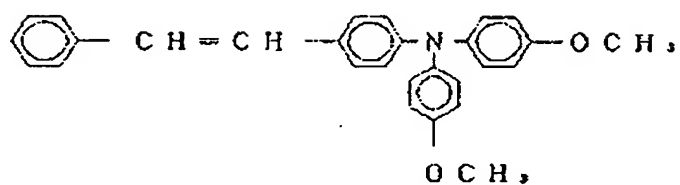
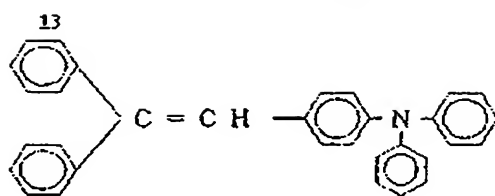


[化7]



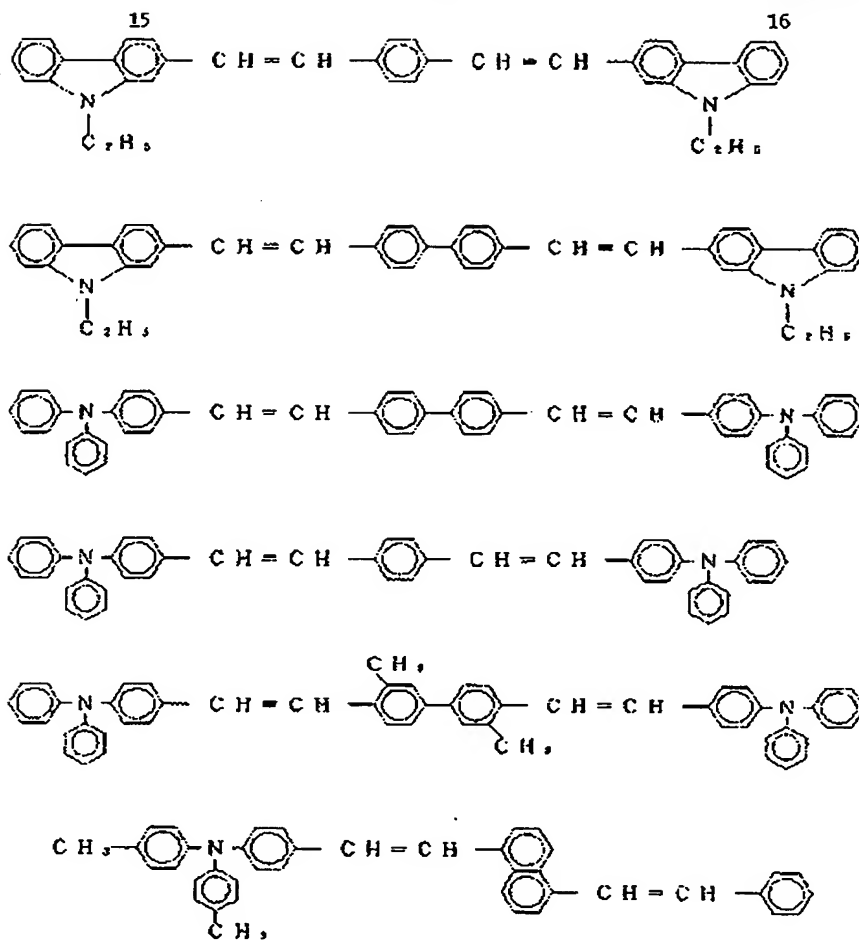
【0019】また、一般式(i)～(v)で表される具体例としては以下の化合物が挙げられる。

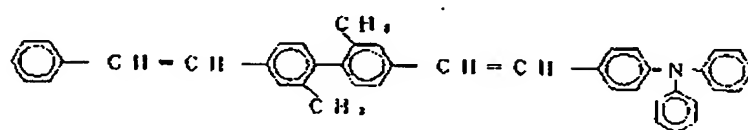
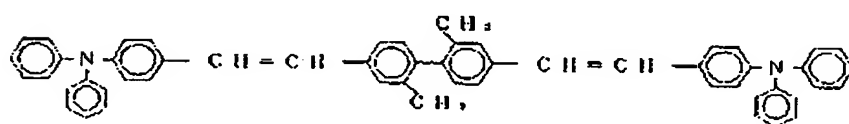
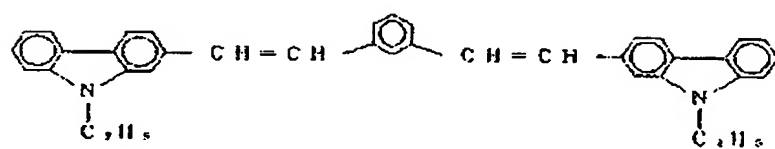
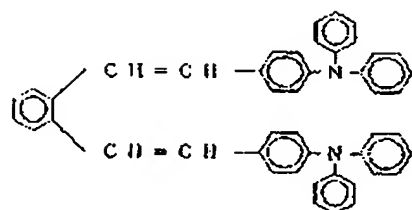
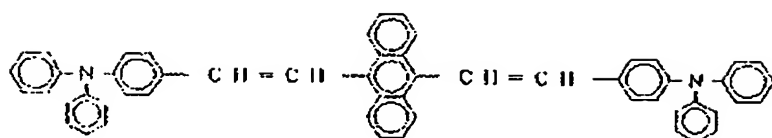
【0020】
【化8】



[0021]

[化9]



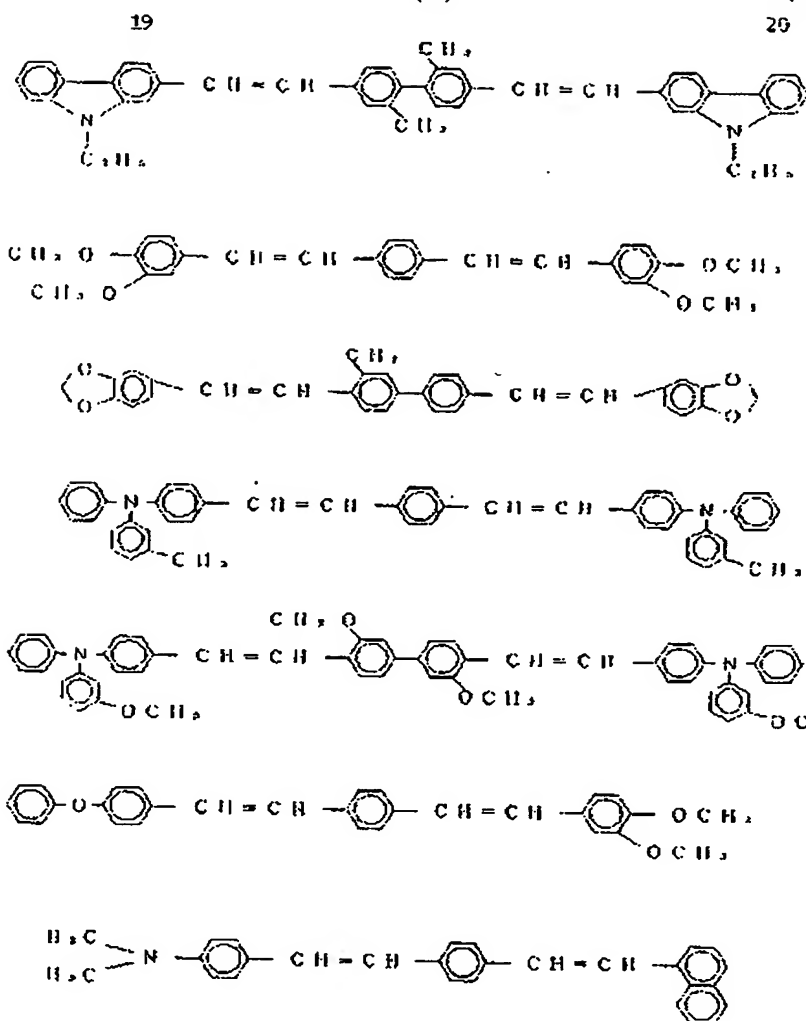


【0023】

【化11】

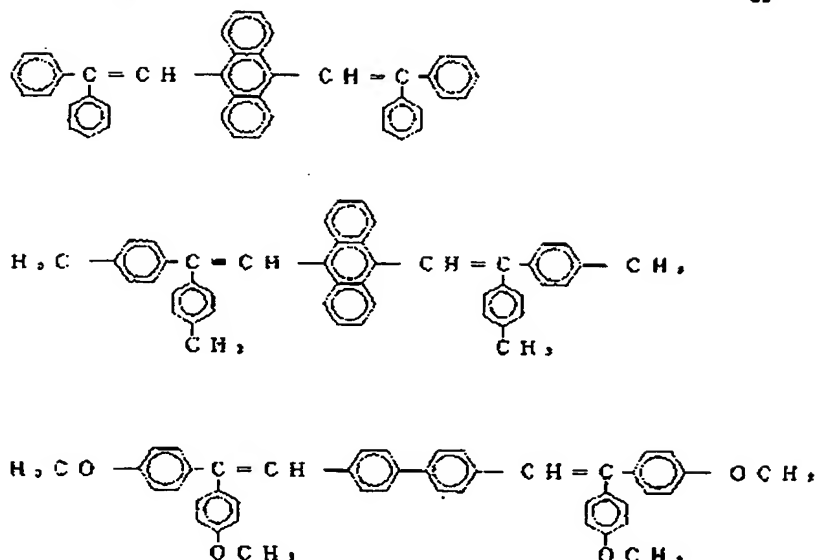
(11)

特開平6-203963



[0024]

[化12]



【0025】が挙げられる。

【0026】このような色変換性正孔注入輸送材料は、前述したように発光層のエネルギーギャップより小さいエネルギーギャップを有することが好ましい。この条件を満たすことにより、有機EL素子中での色変換が効率よく行われる。さらに、色変換効率を良くするためには固体状態にて蛍光量子収率の高い色変換材料を用いることが有効である。

【0027】次いで、本発明の特徴である正孔注入輸送領域での色変換作用に関して、図1を用いて説明を加える。図1は、発光層の吸収スペクトル（破線）および発光スペクトル（太線）と色変換性正孔注入輸送層の吸収スペクトル（細線）を示す。ここで、図1中のEg1は発光層の吸収スペクトルの上限波長を示し、Eg2は色変換性正孔注入輸送層の吸収スペクトルの上限波長を示す。ここで、Eg1とEg2には、Eg1 < Eg2の関係がある。図1からわかるように、色変換性正孔注入輸送層の吸収スペクトルと発光層の発光スペクトルには、重なり部分が生じる。この重なり部分のエネルギーが正孔注入輸送層に吸収されることにより、正孔注入輸送層の発光により色変換された別の発光スペクトルが生じる。つまり、本発明で得られる色変換作用は、発光層で電子と正孔の再結合の結果生じる発光のエネルギーが、正孔注入輸送材料により吸収され、正孔注入輸送層の発光が新たに生じることにより起こるものである。このときの発光度合は、前記スペクトルの重なり部分が大きいほど大きい。

【0028】さらに、色変換作用を部分色変換と完全色変換を例に説明する。

（1）部分色変換

図2に部分色変換が行われたスペクトルを示す。ここで、Eは発光層による発光スペクトルであり、Cは色変

換して生じた発光スペクトルである。図2に示されるスペクトルによれば、EとCそれぞれの発光バンドが生じるため混色が得られることがわかる。例えば、Eに青色系の発光バンドを用いた場合、Cが緑色系の場合の色変換後の発色は青緑色系となり、Cが赤色の場合の色変換後の発色は白色系となる。

（2）完全色変換

図3に完全色変換が行われたスペクトルを示す。EとCは上記と同じである。図3に示されるスペクトルによれば、Cの発光バンドのみが生じるため完全な色変換が行われることがわかる。この完全色変換によれば、目的に応じた発色をする正孔注入輸送材料を用いることにより、様々な色変換が可能となる。

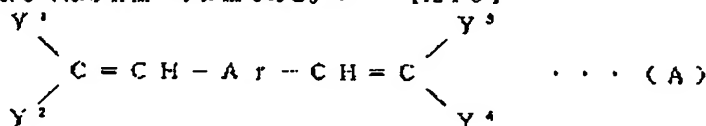
【0029】本発明の有機EL素子に用いる色変換性正孔注入輸送領域は、層状である必要はないが、層状または層状に準じた形態で用いるのが好ましい。本発明の有機EL素子の好ましい素子構成として、次の構成が挙げられる。

- ① 陽極/色変換性正孔注入輸送領域（CHTR）/EML/陰極
- ② 陽極/HTL/CHTR/HTL/EML/陰極
- ③ 陽極/CHTR/HTL/EML/陰極
- ④ 陽極/HTL/CHTR/EML/陰極
- ⑤ 陽極/HTL/CHTR/EBL/EML/陰極
- ⑥ 陽極/CHTR/EML/ETL/陰極

ここで、HTLは公知の色無変換性正孔注入層を示す。

【0030】上記EMLとしては、通常のEMLと同様に、（a）注入機能（電圧印加時に、陽極または正孔注入層より正孔を注入可能であり、かつ陰極または電子注入層より電子を注入可能である。）、（b）輸送機能（正孔および電子を電界の力により移動させることが可能である。）および（c）発光機能（正孔と電子の再結

台の場を提供し、発光させることが可能である。)を有するものである。この層の厚さは特に制限はなく、適宜状況に応じて決定することができるが、好ましくは1nm~10μm、特に好ましくは5nm~5μmである。*



【0032】(式中、Y¹~Y⁴はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~8のアラルキル基、置換あるいは無置換の炭素数6~18のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数1~6のアルコキシ基を示す。ここで、置換基は炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~8のアラルキル基、炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数1~6のアシル基、炭素数1~6のアシルオキシ基、カルボキシル基、スチリル基、炭素数6~20のアリールカルボニル基、炭素数6~20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、Y¹~Y⁴は同一でも、また互いに異なってもよく、Y¹とY²およびY³とY⁴は互いに置換している基と結合して、置換あるいは無置換の飽和五員環又は置換あるいは無置換

*ここで、好ましいEMLの発光材料(ホスト材料)として、一般式(A)

【0031】

【化13】

10※後の飽和六員環を形成してもよい。Arは置換あるいは無置換の炭素数6~20のアリーレン基を表わし、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、Arが無置換フェニレンの場合、Y¹~Y⁴はそれぞれ炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。)、一般式(B)

【0033】

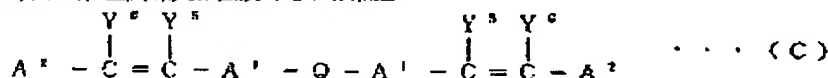
20 【化14】



【0034】(式中、A及びBは、それぞれ上記一般式(A)で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよい。また、Qは共役系を切る二価基を示す。)*又は一般式(C)

【0035】

【化15】

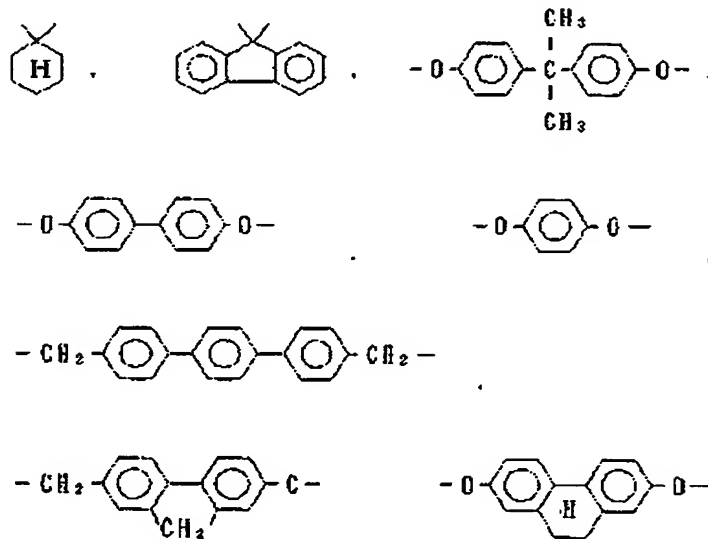
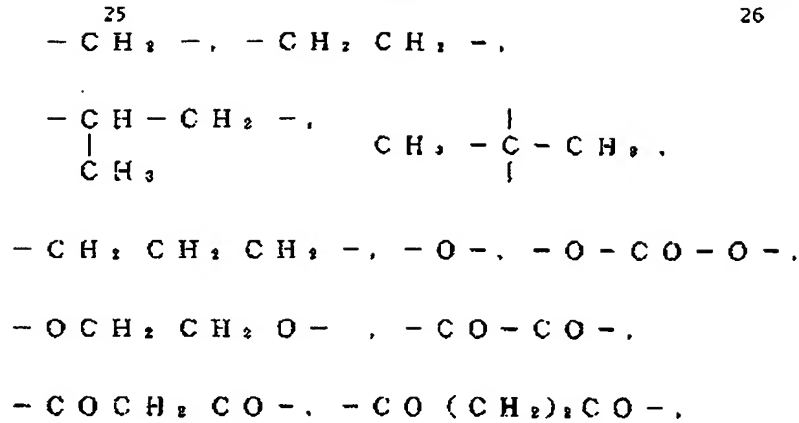


【0036】(式中、A¹は置換あるいは無置換の炭素数6~20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。A²は置換あるいは無置換の炭素数6~20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。Y⁵及びY⁶はそれぞれ、水素原子、置換あるいは無置換の炭素数6~20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~10のアルコキシ基を示す。なお、Y⁵、Y⁶は同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、単一置換の場合、アルキル基、アリールオキシ基、アミノ基又は置換基を有するもしくは有しないフェニル基である。Y⁵の各置換基はA

と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様にY⁶の各置換基はA²と結合して、飽和もしくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、Qは、共役系を切る二価基を表す。)で表される化合物が挙げられる。なお、一般式(B)および(C)におけるQは共役系を切る二価基を示すが、ここで共役とは、π電子の非局在性によるもので、共役二重結合あるいは不対電子または孤立電子対によるものを含む。Qについて具体的には、直鎖アルカンからH原子を1個ずつ除いた二価基、例えば、

【0037】

【化16】

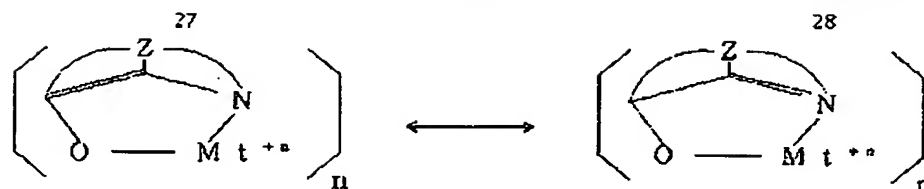


【0038】表わしている。このように共役系を切る二価の基を用いる理由は、上記で示されるAあるいはB（即ち、一般式（A）の化合物）を、単独で本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色と、一般式（B）で表わされる化合物を本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色とがかわらぬようにする為である。つまり、一般式（A）又は一般式（B）で表わされる発光層が、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようにするためである。また、共役系を切る二価基で接続するとガラス転移温度（ T_g ）は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることができ、発光均一性を向上させている。更に、共役系

を切る二価基で結合していることにより、EL発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。さらに、発光材料（ホスト材料）の好ましいものとして、8-ヒドロキシキノリン、又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシシン（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキシノイド化合物の例は下記構造式を満たすものである。

【0039】

【化17】



【0040】(式中、Mtは金属を表し、nは1～3の整数であり、且つ、Zはその各々の位置が独立であって、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるために必要な原子を示す。)ここで、Mtで表される金属は、一価、二価または三価の金属とすることができるものであり、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウム等のアルカリ金属、マグネシウムまたはカルシウム等のアルカリ土類金属、またはホウ素またはアルミニウム等の土類金属である。一般に有用なキレート化合物であると知られている一価、二価または三価の金属はいずれも使用することができる。

【0041】また、Zは、少なくとも2以上の縮合芳香族環の一方がアゾールまたはアジンからなる複素環を形成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能である。また、機能上の改善が無いまま嵩ばった分子を付加することを回避するため、Zで示される原子の数は18以下に維持することが好ましい。さらに、具体的にキレート化オキシノイド化合物を例示すると、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロ

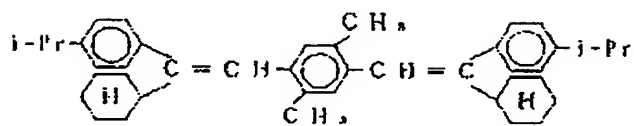
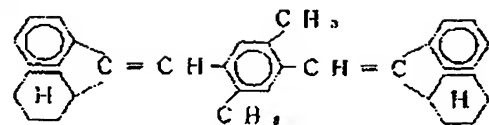
-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノールアルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム等がある。

【0042】上記EMLの形成方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子体薄膜であることが好ましい。ここで、分子体薄膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態または液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子体薄膜はLB法により形成された薄膜(分子系薄膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。また、EMLは樹脂などの結着材と共に溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成されたEMLの膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、好ましくは1nm～10μm、特に好ましくは5nm～5μmの範囲がよい。前記一般式(A)～(C)で表される発光材料としては以下の化合物が挙げられる。

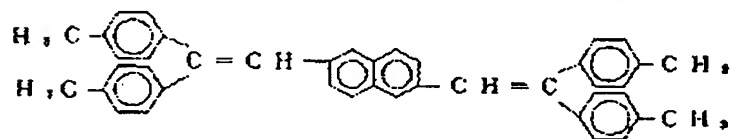
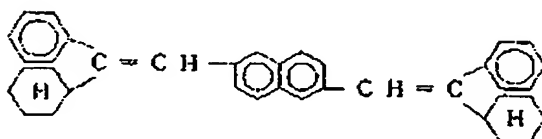
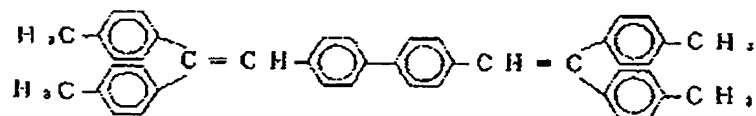
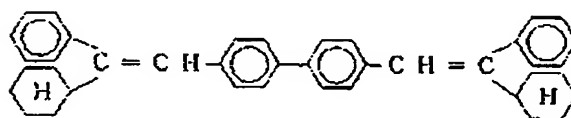
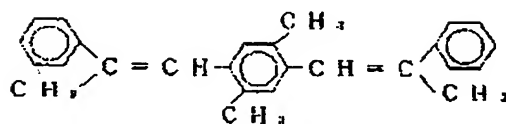
【0043】
【化18】

29

30

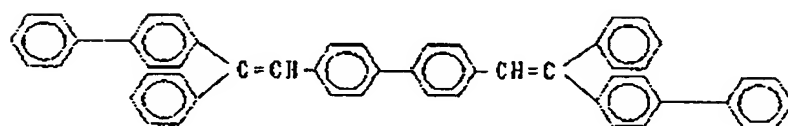
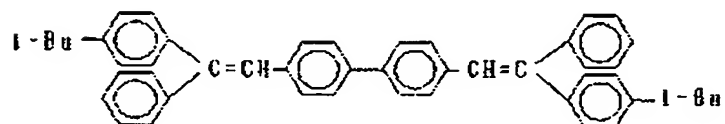
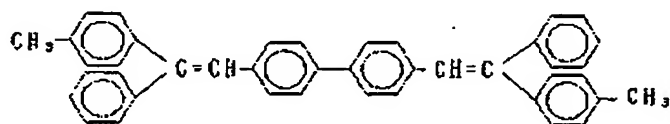
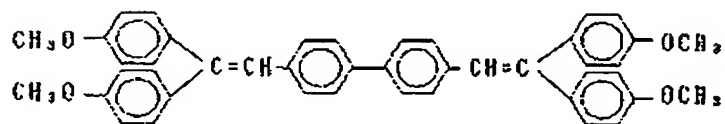
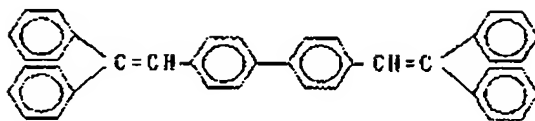
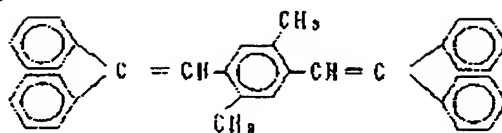


i-Pr : イソプロピル基



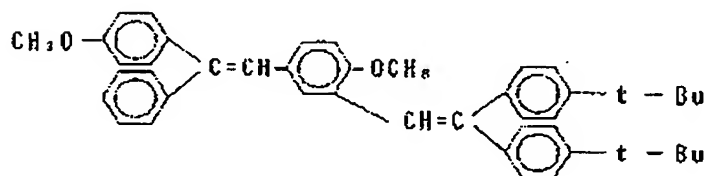
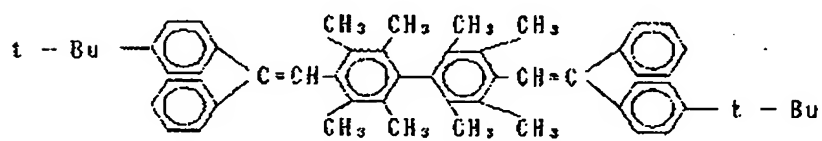
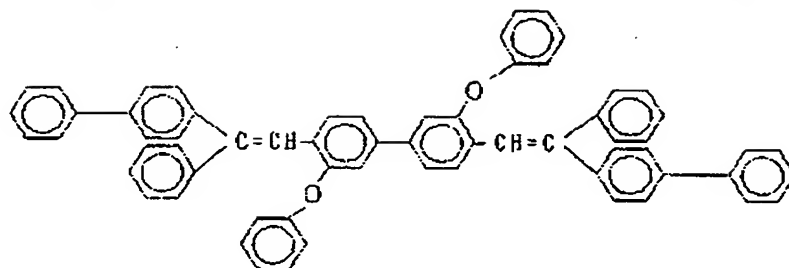
31

32



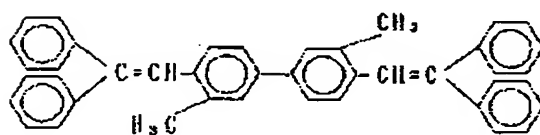
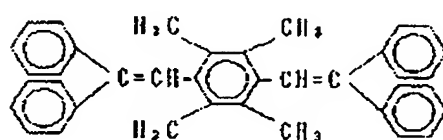
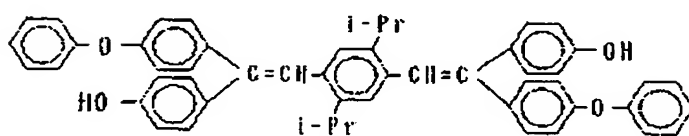
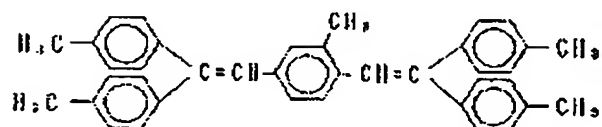
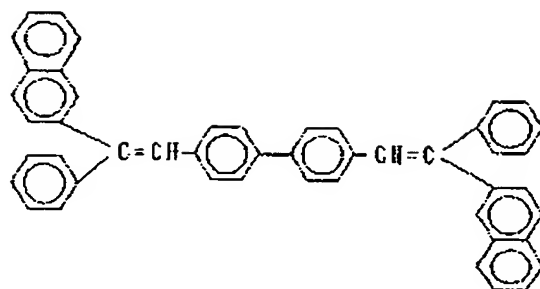
【0045】

【1120】



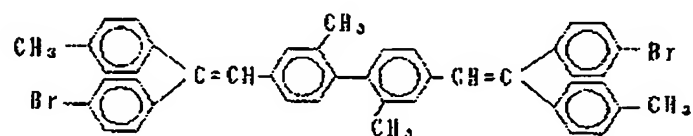
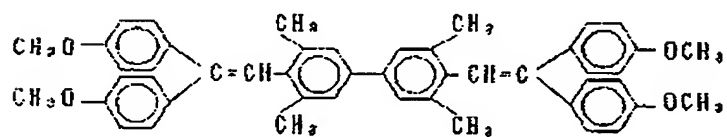
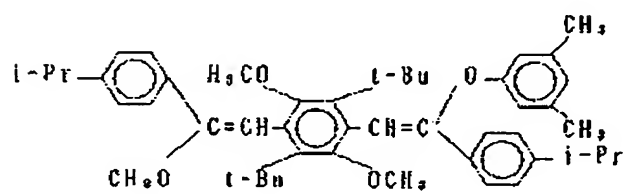
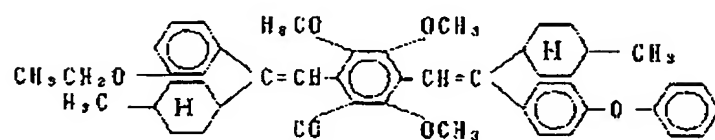
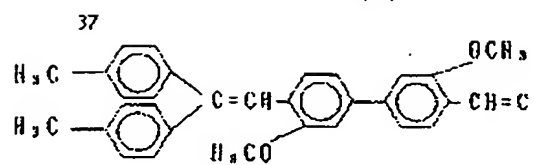
[0046]

[化21]



【0047】

【化22】

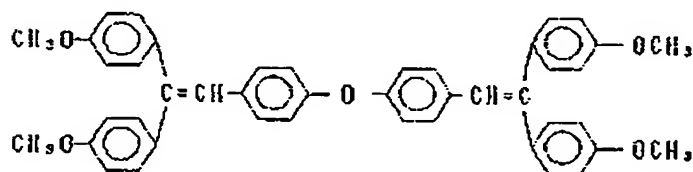
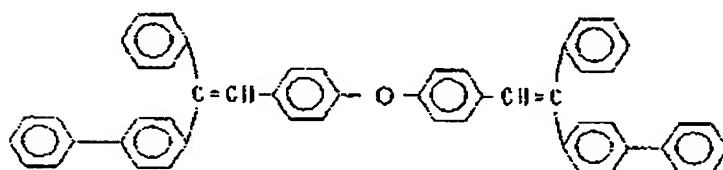
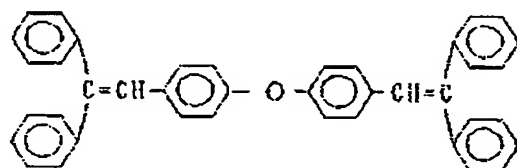
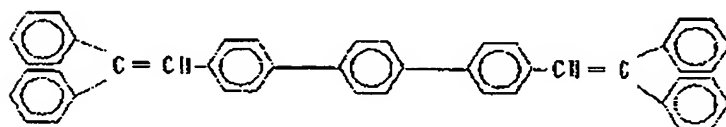
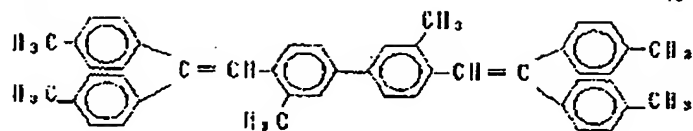


[0048]

[化23]

39

40

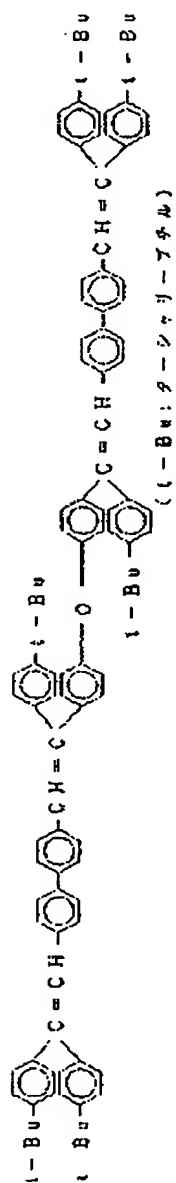


【0049】

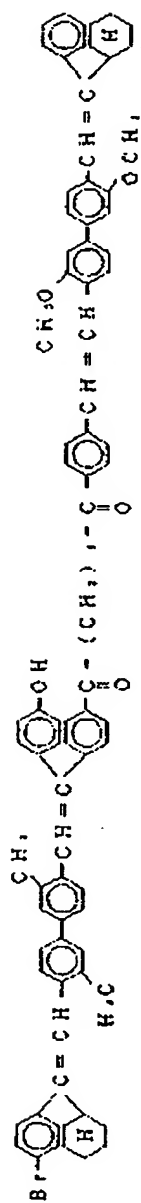
【化24】

[0050]
[化25]

41

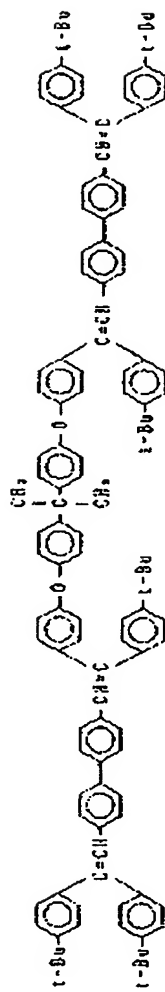


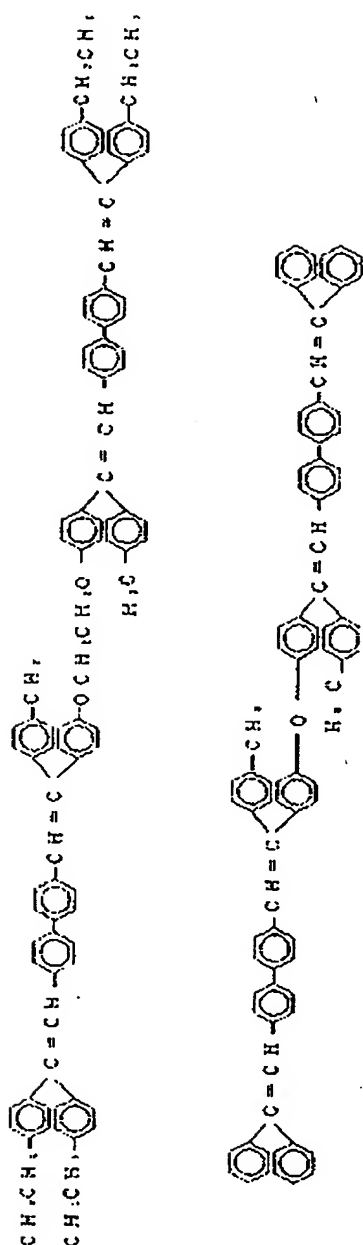
(22)



40

特開平6-203963
42





【0051】また、陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくする

ことが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、特に10～20 nmの範囲が好ましい。

【0052】一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、Al/AlO₃、インジウム、希土類金属などが挙げられる。該陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～1 μm、特に50～200 nmの範囲が好ましい。なお、本発明の素子においては、特に規定しないが、該陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが発光を透過し、取り出す効率がよいので好ましい。

【0053】次に、HTLは、必ずしも本素子に必要なものではないが、発光性能の向上のため用いた方が好ましいものである。このHTLとしては、より低い電界で正孔をEMLに輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば10⁴～10⁶ V/cmの電界印加時に、少なくとも10⁻³ cm²/V・秒であればなお好ましい。また、電子をEML内に留めておくため、EMLと陽極の間には電子障壁層（EBL）を用いることができる。このようなHTLの材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導性材料において、正孔の高輸送材として採用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0054】該HTLの材料としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公

報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジ
アミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭
51-10105号公報、同46-3712号公報、同
47-25336号公報、特開昭54-53435号公
報、同54-110536号公報、同54-11992
5号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第
3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,
597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号
明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細
書、特公昭49-35702号公報、同39-2757
7号公報、特開昭55-144250号公報、同56-
119132号公報、同56-22437号公報、西独
特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコ
ン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オ
キサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書など
に記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭
56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体
(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾ
ン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54
-59143号公報、同55-52063号公報、同5
5-52064号公報、同55-46760号公報、同
55-85495号公報、同57-11350号公報、
同57-148749号公報等参照)、スチルベン誘導
体(特開昭61-210363号公報、同61-228
451号公報、同61-14642号公報、同61-7
2255号公報、同62-47646号公報、同62-
36674号公報、同62-10652号公報、同62
-30255号公報、同60-93445号公報、同6
0-94462号公報、同60-174749号公報、
同60-175052号公報等参照)などを挙げること
ができる。さらに、シラザン誘導体(米国特許第4,950,
950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-20499
6号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-2822
63号公報)などが挙げられる。

【0055】本発明においては、HTLの材料として、
次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-29569
65号公報などに記載のもの)および芳香族第三級アミ
ン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4,12
7,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同5
4-58445号公報、同54-149634号公報、
同54-64299号公報、同55-79450号公
報、同55-144250号公報、同56-11913
2号公報、同61-295558号公報、同61-98
353号公報、同63-295695号公報等参照)、
特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好まし
い。

【0056】該ポリフィリン化合物の代表例としては、

ホルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-
21H,23H-ホルフィン銅(II);1,10,1
5,20-テトラフェニル21H,23H-ホルフィン
亜銅(II);5,10,15,20-テトラキス(ベン
タフルオロフェニル)-21H,23H-ホルフィン;
シリコンフタロシアニンオキシド;アルミニウムフタロ
シアニクロリド;フタロシアニン(無金属);ジリチ
ウムフタロシアニン;銅テトラメチルフタロシアニン;
銅フタロシアニン;クロムフタロシアニン;亜鉛フタロ
シアニン;鉛フタロシアニン;チタニウムフタロシア
ニンオキシド;マグネシウムフタロシアニン;銅オクタメ
チルフタロシアニンなどが挙げられる。

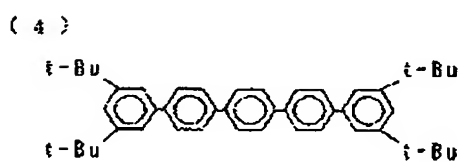
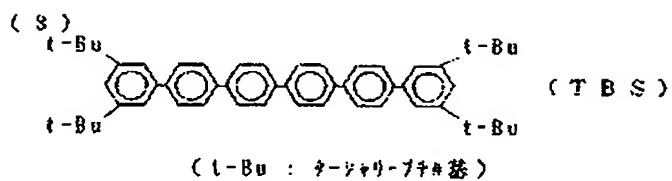
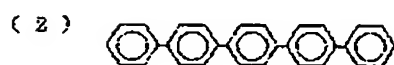
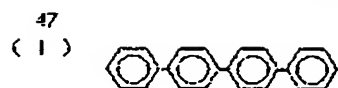
【0057】また該芳香族第三級アミン化合物およびス
チリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',
N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル,
N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフエ
ニル)-4,4'-ジアミノビフェニル,2,2-ビス
(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン,1,
1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロ
ヘキサン,N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-
4,4'-ジアミノビフェニル,1,1-ビス(4-ジ
-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘ
キサン,ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフエ
ニル)フェニルメタン,ビス(4-ジ-*p*-トリルアミ
ノフェニル)フェニルメタン,N,N'-ジフェニル-
N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジ
アミノビフェニル,N,N,N',N'-テトラフェ
ニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル,4,4'
-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル,N,
N,N'-トリ(4-トリル)アミン,4-(4-ジ-*p*-トリ
ルアミノ)-4'-[4-(4-ジ-*p*-トリルアミノ)ス
チリル]スチルベン,4-N,N'-ジフェニルアミノ-
(2-ジフェニルビニル)ベンゼン,3-メトキシ-
4'-N,N'-ジフェニルアミノスチルベンゼン,N-
フェニルカルバゾール,芳香族ジメチリデン系化合物
などが挙げられる。

【0058】HTLは、上記化合物を、例えば真空蒸着
法、スピンコート法、LB法などの公知の薄膜法により
製膜して形成することができる。この正孔注入層の膜厚
は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。
この正孔注入層は、上記正孔注入材料1種または2種以
上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは、
前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を
積層したものであってもよい。

【0059】一方、EBLの材料としては、例えば、

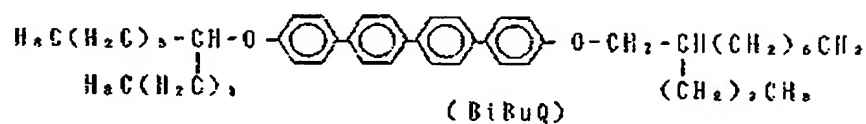
【0060】

【化26】



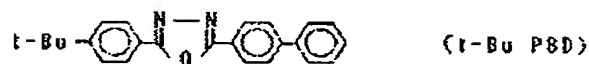
[0061] * * [化27]

(5)

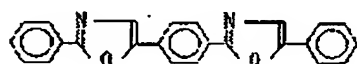


[0062] ※ ※ [化28]

(6)



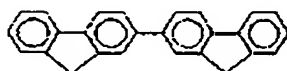
(7)



(8)



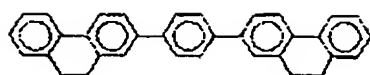
(9)



[0063]

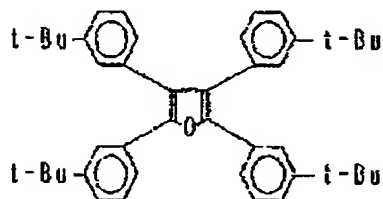
[化29]

(10)



* [0064]
[化30]

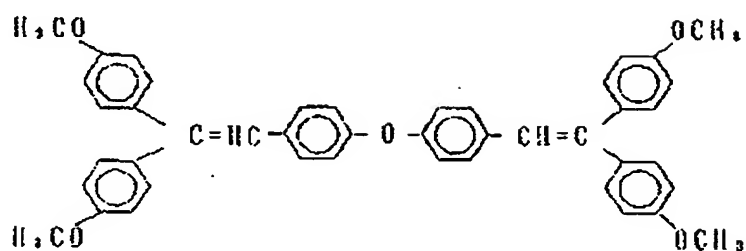
(11)



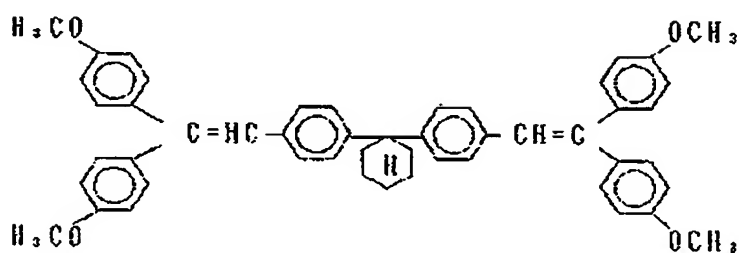
10

*

(12)



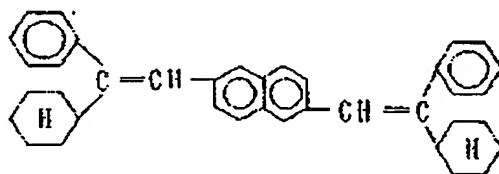
(13)



(14)



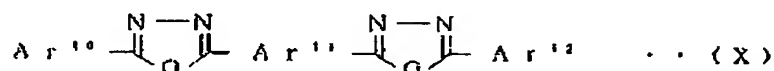
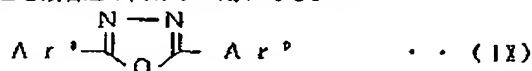
(15)



【0065】を挙げることができる。また、EMLと陰極の間に電子伝達性が優れ、かつ陰極との付着性が良好である接着層（電子注入層、付着改善層）を用いてもよ

い。新たに付加する接着層は、EMLおよび陰極に対して付着性の高い材料を含有するのが好ましい。このような付着性の高い材料としては、例えば8-ヒドロキシキ

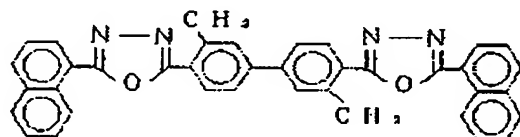
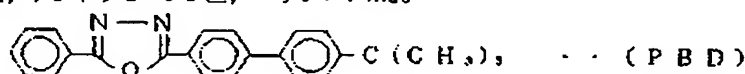
ノリンまたはその誘導体の金属錯体が挙げられる。具体例としては、オキシシ（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。さらに、オキサジアゾール誘導体による層を緩衝層の代わりに用いてもよ*



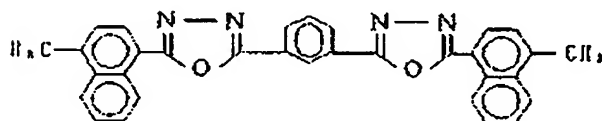
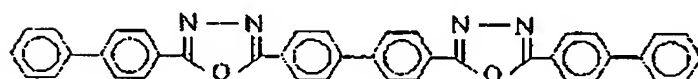
【0067】（式中、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{10}$ および Ar^{12} はそれぞれ独立に置換または無置換のアリール基を示し、 Ar^{11} は置換または無置換のアリーレン基を示す。）で表される電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ビレニル基などが挙げられ、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレニレン基※29

*い。オキサジアゾール誘導体としては、一般式（IX）および（X）
【0066】
【化31】

※ン基、ビレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはシアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。上記電子伝達化合物の具体例としては、
【0068】
【化32】



（t-Buはターシャリーブチル基）



【0069】などが挙げられる。
【0070】

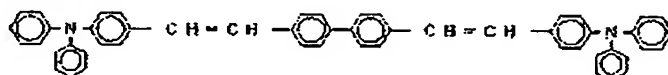
【実施例】次に本発明を実施例、比較例および参考例により、さらに詳しく説明する。本発明は、これらの例に

よって何ら限定されるものではない。

実施例1

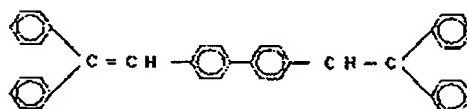
25mm×75mm×1mmのガラス基板(HOYA社製、NA40)上に、ITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの(HOYA製)を透明支持基板とした。なお、この基板は、イソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄後、窒素を吹きつけて乾燥し、UVおよびオゾンドライストリップ(UV300、サムコインタ*

DPAVBi:



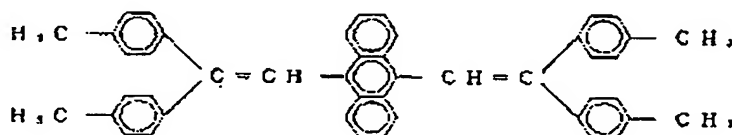
[0072] (DPAVBi) を200mgを入れ、さらに他のモリブデン製抵抗加熱ポートに4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB*

DPVBi:



[0074] を200mgを入れた。ここで、CuPcは正孔注入材料、DPAVBiは色変換性正孔輸送材料、DPVBiは発光材料である。次いで、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後CuPcの入った前記ポートを加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を製膜させた。このとき、基板の温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層にDPAVBiを加熱し、蒸着速度0.1~0.5nm/秒で膜厚60nmの色変換性正孔輸送層を形成した。次いで、DPVBiを加熱し、蒸着速度0.1~0.4nm/秒で膜厚40nmの発光層を形成した。得られた基板上の積層物を真空槽より取り出し、ステンレススチール製のマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに8ヒドロキシキノリンのAl錯体(Alq)を200mg入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1g入れ、また別のタングステン製フィラメントにAgを500g入れた。ここで、まず、Alq入りのモリブデン製抵抗加熱ポートを加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で膜厚60nmの電子注入層(付着改善層)を形成した。次いで、マグネシウムリボンとAg入りのモリブデン製抵抗加熱ポートを同時に加熱し、蒸着速度1.7nm/秒(マグネシウムリボン)、蒸着速度0.07~0.0★

DTVA:



*ーナショナル社製)で10分間処理を施し、基板表面の汚染不純物を除去したものである。この透明支持基板上に市販の蒸着装置(日本真空技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートに銅フタロシアニン(CuPc)を200mg入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ポートに

[0071]

[化33]

※1)

[0073]

[化34]

★9nm/秒(Al)でMg:Ag合金陰極を形成した。得られた素子に、電圧8Vを印加した結果、5.6mA/cm²の電流が流れ、発光輝度130cd/m²の緑色発光を得た。さらに、測定した発光スペクトルを図4(実線)に示す。このスペクトルより、DPVBiから生じた励起状態をTPDは何ら変換せず青色発光が生じるのに対し、DPAVBiは緑色発光に効率よく変換していることが判明した。なお、DPAVBiの発光スペクトルは、DPAVBiの蛍光スペクトルに一致する。

[0075] 比較例1

色変換性正孔輸送材料をDPAVBiから色変換性正孔輸送材料でないTPDに代えた以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。得られた素子に、電圧8Vを印加した結果、6mA/cm²の電流が流れ、発光輝度100cd/m²の青色発光を得た。これは、DPVBiの発光色を示しており、TPDによる色変換はされていない。また、得られた発光スペクトルは図4の点線と同じであった。

[0076] 実施例2

色変換性正孔輸送材料をDPAVBiから色変換性正孔輸送材料である

[0077]

[化35]

【0078】DTVAに代えた以外は、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。得られた素子に、電圧14Vを印加した結果、110mA/cm²の電流が流れ、発光強度610cd/m²の緑色発光を得た。また、発光スペクトルを測定した結果、DTVAで色変換された発光であることがわかった。

【0079】比較例2

色変換性正孔輸送材料をDTVAから色変換性正孔輸送材料でないTPDに代えた以外は、実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子に、電圧9V*10

材料名	
1	DPAVB i
2	DTVA
3	DPVB i (EMLの材料)
4	CuPc
5	TPD

以上の比較結果より、次のことが確認できる。

① 色変換性正孔輸送材料のエネルギーギャップは、発光層のエネルギーギャップより小さい。

② CuPcのように無蛍光性の材料は上記①の性質を有していても色変換性のないものは色変換性正孔輸送材料に用いることはできない。これに対し、DPAVB i、DTVAは通常のUVランプ（水銀ランプ）などにより室内照明下で明確に蛍光が確認できる程蛍光性が強い。また、TPDのように、発光層よりエネルギーギャップが大きい場合は、色変換性を待たない。なお、このエネルギーギャップ値は様々な公知の方法で測定できるが、今回は吸収端より見積もる方法を採用した。

【0081】

【発明の効果】以上の如く、本発明は、発光層で得られた発光スペクトルを正孔注入輸送領域において色変換することができ、さらに均一な発光が得られ、発光効率の優れた製造の容易な有機EL素子を提供する。したがって※

*を印加した結果、10mA/cm²の電流が流れ、発光強度180cd/m²の青色発光を得た。これは、DPVB iの発光色を示しており、TPDによる色変換はされていない。また、得られた発光スペクトルは図4の破線と同じであった。

【0080】参考例1

色変換性のある正孔輸送材料のエネルギーギャップを発光材料のエネルギーギャップと比較した。なお、比較のため、色変換性でないCuPcとTPDのエネルギーギャップを記載した。

エネルギーギャップ (eV)

2.7
2.6
3.0
2.0
3.1

※て、本発明の有機EL素子は表示素子などの情報産業機器など、特に表示素子において有効に利用することができる。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】 有機EL素子の発光層の吸収スペクトル、発光スペクトルおよび正孔注入輸送材料の吸収スペクトルを示す。

【図2】 部分色変換を示す発光スペクトルを示す。

【図3】 完全色変換を示す発光スペクトルを示す。

【図4】 実施例1と比較例1で得られた発光スペクトルを示す。

【符号の説明】

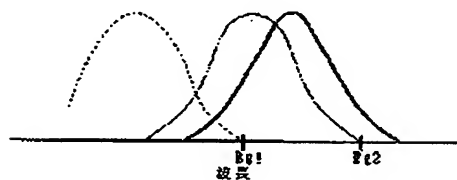
Eg1：発光層の吸収スペクトルの上限波長

30 Eg2：色変換性正孔注入輸送材料の吸収スペクトルの上限波長

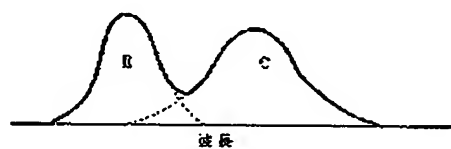
C：色変換して生じた発光スペクトル

E：発光層による発光スペクトル

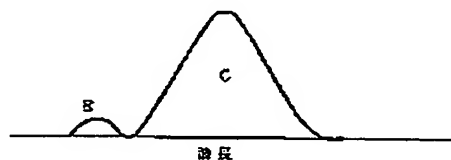
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

